

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 17 JAN 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 57 715.7

**Anmeldetag:**

9. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**Verfahren zur Herstellung von definierten  
Gemischen aus THF, BDO und GBL durch  
Gasphasenhydrierung**IPC:**

C 07 D, C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Juli 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

## Patentansprüche

1. Verfahren zur variablen Herstellung von Gemischen von gegebenenfalls alkyl-substituiertem BDO, GBL und THF durch zweistufige Hydrierung in der Gasphase von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) in einem ersten Schritt in der Gasphase einen Gasstrom von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten an einem Katalysator bei einem Druck von 2 bis 100 bar und einer Temperatur von 200°C bis 300°C in einem ersten Reaktor in Gegenwart eines Katalysators in Form von Katalysatorformkörpern mit einem Volumen kleiner als 20 mm<sup>3</sup>, die 5 bis 95 Gew.-% Cu-Oxid und 5 bis 95 Gew.-% eines Oxids mit sauren Zentren zu einem hauptsächlich aus gegebenenfalls alkylsubstituiertem GBL und THF haltigen Strom hydriert,
- b) eventuell entstandenes Bernsteinsäureanhydrid durch Partialkondensation abtrennt,
- c) die bei der Partialkondensation überwiegend in der Gasphase verbliebenen Produkte THF, Wasser und GBL unter gleichem oder um die Strömungsverluste im Hydrierkreislauf verringerten Druck und einer Temperatur von 150 bis 240°C in einem zweiten Reaktor an einem Katalysator der ≤ 95 Gew.-% CuO und 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide ausgewählt aus der Gruppe ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SrO, BaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einem Gemisch aus BDO, GBL und THF enthaltenden Strom umsetzt.
- d) den Wasserstoff von den Produkten abtrennt und in die Hydrierung zurückführt,
- e) die Produkte THF, BDO, GBL und Wasser destillativ trennt, einen GBL-reichen Strom in den zweiten Reaktor gegebenenfalls zurückführt oder gegebenenfalls ausschleust und BDO, THF und GBL destillativ aufarbeitet,
- und das Verhältnis der Produkte THF, GBL und BDO zueinander im Bereich von 10 bis 100 Gew.-% THF, 0 bis 90 Gew.-% GBL und 0 bis 90 Gew.-% BDO nur durch Variation der Temperaturen in beiden Hydrierzonen sowie gegebenenfalls des GBL-Rückführstroms eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Partialkondensation des BSA als Umlaufquenchkreis ausgeführt ist.

## 2

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung des rückgeführten GBL oder GBL/Wasser-Gemisches in einem Gegenstromkontaktapparat, vorzugsweise einer Strippkolonne, mit dem GBL/THF-beladenen Kreisgaswasserstoff erfolgt.
- 5
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Partiaalkondensation des Bernsteinsäureanhydrides und die Verdampfung des GBL oder GBL/Wasser-Rückführstromes in einem Apparat kombiniert werden, bevorzugt in einer Gegenstrom-Strippkolonne mit externem Quenchkreislauf, wobei das Bernsteinsäureanhydrid zusammen mit Rest GBL, Wasser und hochsiedenden NebenkompONENTEN als Sumpfaustrag ausgeschleust werden.
- 10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
- 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Eingangstemperatur im ersten Reaktor bei Werten von 200°C bis 300°C, vorzugsweise 235 bis 270°C und ca. 5 bis 15°C, vorzugsweise ca. 10 bis 15°C, unterhalb der Hot-Spot-Temperatur liegt.
- 20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturerhöhung im zweiten Reaktor nicht mehr als 90°C, vorzugsweise nicht mehr als 40°C, insbesondere nicht mehr als 20°C beträgt.
- 25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Eingangstemperatur im zweiten Reaktor bei Werten zwischen 150°C und 270°C, vorzugsweise zwischen 175°C und 195°C liegt.
- 30
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass beide Hydrierstufen bei Drücken von 2 bis 100 bar, vorzugsweise 2 bis 60 bar, insbesondere 15 bis 35 bar, durchgeführt werden.
- 35
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorbelastung der ersten Hydrierstufe im Bereich von 0,02 bis 2 kg Edukt /l Katalysator Stunde, insbesondere 0,05 bis 1 kg Edukt /l Katalysator • Stunde.
- 40
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorbelastung der zweiten Hydrierstufe im Bereich von 0,02 bis 2 kg Edukt /l Katalysator • Stunde, insbesondere 0,1 bis 1 kg Edukt /l Katalysator Stunde.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserstoff/Edukt in der ersten Hydrierstufe bei Werten von 20

## 3

bis 650, vorzugsweise 20 bis 200, insbesondere 40 bis 150, meistbevorzugt 50 bis 100 liegt.

- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserstoff/GBL in der zweiten Hydrierstufe bei Werten von 20 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 400, insbesondere 100 bis 300.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Hydrierstufe ein Festbettreaktor, vorzugsweise ein Rohrreaktor, ein Schachtreaktor, ein Wirbelbettreaktor, bevorzugt ein Reaktor mit innerer Wärmeabfuhr, insbesondere ein Rohrbündelreaktor, eingesetzt wird.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Hydrierstufe ein Festbettreaktor, vorzugsweise ein Rohrreaktor, ein Rohrbündelreaktor, ein Wirbelbettreaktor oder ein Reaktor mit innerer Wärmeabfuhr, insbesondere ein Schachtreaktor, eingesetzt wird.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen des einzelnen Formkörpers in der ersten Hydrierstufe  $< 10 \text{ mm}^3$ , bevorzugt  $< 6 \text{ mm}^3$  ist.
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der  $\text{CuO} < 80 \text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise  $< 70 \text{ Gew.-%}$ , insbesondere 10 bis 65 Gew.-%  $\text{CuO}$  und  $> 20 \text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise  $> 30 \text{ Gew.-%}$ , insbesondere 35 bis 90 Gew.-% eines Oxids mit sauren Zentren enthalten sind.
- 30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid mit sauren Zentren  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist.
- 35 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator der ersten Hydrierstufe ein oder mehrere weitere Metalle oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus den Elementen der Gruppen 1 bis 14 des Periodensystems der Elemente in dem Katalysator vorhanden sind, vorzugsweise eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$ .
- 40 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19 dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorformkörper als Strang vorliegt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator der zweiten Hydrierstufe neben  $\text{CuO}$  Oxide ausgewählt aus der Gruppe  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemische, delta-, theta-, alpha- und eta-Modifikationen des

## 4

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie Mischungen, die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mindestens eine Komponente aus der Gruppe SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> einerseits und aus der Gruppe ZnO, MgO, CaO, SrO und BaO andererseits enthalten oder mindestens eine Komponente aus der Gruppe SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> einerseits und aus der Gruppe ZnO, MgO, CaO, SrO und BaO andererseits enthalten

5

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator der zweiten Hydrierstufe Oxide ausgewählt aus ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemischen im Gewichtsverhältnis 100:1 bis 1:2 und Mischungen von SiO<sub>2</sub> mit MgO, CaO und/oder ZnO im Gewichtsverhältnis 200:1 bis 1:1 enthalten.

10

23. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor oder nach dem Einbau in den Reaktor und vor dem Einsatz in die Hydrierreaktion durch Reduktion aktiviert wird, vorzugsweise durch Behandlung mit Wasserstoff oder einem Wasserstoff/Inertgas-Gemisch.

15

Verfahren zur Herstellung von definierten Gemischen aus THF, BDO und GBL durch Gasphasenhydrierung.

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituiertem Gemischen aus Tetrahydrofuran (THF), Butandiol (BDO) und/oder Butyrolacton (GBL) durch katalytische Hydrierung in der Gasphase von Substraten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Derivaten der Maleinsäure und Bernsteinsäure sowie diesen Säuren selbst. Unter Derivaten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Anhydride verstanden, die ebenso wie die Säuren einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen können.

10

15

Die Hydrierung von MSA führt über die Zwischenstufe Bersteinsäureanhydrid (BSA) zu Butyrolacton (GBL) und anschließend zu THF. Überhydrierungsreaktion führen zu n-Butanol (BuOH) und n-Butan. GBL steht mit BDO in einem druck- und temperaturabhängigen Gleichgewicht, welches bei niedrigen Temperaturen und hohen Drucken auf Seiten des Butandiols liegt. Das gewünschte Produkt Butandiol kann durch Cyclisierung zu THF und durch Überhydrierung zu Butanol und Butan abreagieren.

20

25

Die Gasphasenhydrierung von gereinigtem Maleinsäureanhydrid (MSA) zu Butyrolacton (GBL) und/oder THF und die Umsetzung von gereinigtem GBL zu BDO sind zwei seit vielen Jahren bekannte Reaktionen. Zur Durchführung jeder dieser katalytischen Reaktionen sind in der Literatur zahlreiche Katalysatorsysteme beschrieben. Je nach Wahl der Katalysatoren und der gewählten Reaktionsparameter werden mit derartigen Katalysatoren unterschiedliche Produktgemische erreicht. Verfahren zur Herstellung von Butandiol ausgehend von MSA sind ebenfalls bereits bekannt.

30

Sollen GBL und BDO hergestellt werden, die Alkylsubstituenten aufweisen, so bietet es sich an, von den vorstehend genannten Edukten auch die entsprechenden alkylsubstituierten Spezies zu verwenden.

35

Für die verschiedenen Stufen der Hydrierung von MSA zu den Produkten THF, GBL und BDO sind vielfältige Katalysatoren bekannt, die insbesondere bei älteren Verfahren, häufig chromhaltig sind. Die Hydrierung ist in den meisten Fällen auf MSA als Edukt beschränkt.

40

Aus US 5149836 ist ein Mehrstufen-Gasphasenverfahren zur Herstellung von GBL und THF mit innerhalb der Grenzen: 15 % - 92 % GBL und 7 % - 83 % THF: variablen Produktselektivitäten bekannt. Dabei wird in einer ersten Stufe eine Mischung aus Rein-MSA und Wasserstoff über einen Katalysator geleitet wird welcher Kupfer, Zink und Aluminium enthält. Dieser rohe Reaktionsaustrag wird anschließend über einen chromhaltigen Katalysator geführt. Das Verhältnis GBL zu THF wird durch die Variation der

der Kontaktzeit im zweiten Reaktor, der Temperatur und der Katalysatormengen zueinander beeinflusst.

- 5 WO 99/35136 offenbart ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von GBL und THF, bei dem MSA in einer ersten Stufe mit einem Kupfer-haltigen Katalysator hydriert wird. Der so erhaltene Reaktionsaustrag wird über einen sauren Silizium-Aluminium-haltigen Katalysator geleitet. Der Anteil an GBL und BDO beträgt 60 %. Nachteilig an diesem Verfahren ist der starre Produktmix.
- 10 Ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von BDO und THF ausgehend von MSA an Kupfer-, Chrom- und Mangan-enthaltenden Katalysatoren ist in EP -A 0 373 947 offenbart. Bevorzugt werden gemäß den Ausführungsbeispielen Gemische aus MSA und GBL, Gemische aus MSA und 1,4-Dioxan und Rein-MSA eingesetzt. In allen Fällen werden THF-Ausbeuten von ca. 10 – 15 mol% erhalten. Nachteilig ist jedoch, dass
- 15 ausschließlich Gemische aus BDO und THF, jedoch keine GBL-haltigen Gemische erhältlich sind. GBL wird lediglich bei einem geringen Wasserstoff-Edukt Überschuss und bei Drucken nahe Atmosphärendruck erhalten. Weiterhin sind die Katalysatorbelastungen so gering ( $0,03 - 0,04 \text{ kg}_{\text{MSA}}/\text{l}_{\text{Kath}}$ ), dass das Verfahren unwirtschaftlich erscheint.
- 20 Die Verwendung eines chromfreier Katalysatoren auf der Basis gemischter Cu-Al-oxide wird in der JP 2 233 631 offenbart. Das Ziel dieser Erfindung liegt darin, die Hydrierung von MSA so durchzuführen, dass als Hauptprodukte THF und BDO neben nur geringen oder gar keinen Mengen von GBL entstehen. Dieses wird dann durch die Verwen-
- 25 dung der auf gemischten Cu-Al-Oxiden basierenden Katalysatoren sowie durch Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen erreicht. Generelle Mengenangaben bezüglich des Cu- und Al-Oxides finden sich nicht; in den Beispielen sind 2 Katalysatorzusammensetzungen offenbart, eine mit ca. 46 Gew.-% CuO und 33 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die andere mit ca. 36 Gew.-% CuO und 47 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Gemäß den Beispielen wird die Hydrierung bei Temperaturen zwischen ca. 210 bis 230°C und GHSV-Werten von ca. 3200
- 30 bis 9600 durchgeführt. Die Wasserstoff/MSA-Verhältnisse liegen bei für industrielle Verfahren vergleichsweise ungünstig hohen Werten, in den Beispielen von 200 bis 800.
- 35 Die Hydrierung von MSA unter Bedingungen, die denen in der JP 2 233 631 entsprechen, jedoch unter Verwendung eines anderen Katalysators, werden in der JP 2 639 463 offenbart. Die Verwendung des Katalysators soll die Herstellung von BDO und THF durch Hydrierung von MSA ermöglichen. Eingesetzt wird hierbei ein Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Katalysator, dessen Zusammensetzung in der Beschreibung nicht quantitativ dargelegt wird. Die nach den Beispielen verwendeten Katalysatoren weisen eine Zusammensetzung von 20 Gew.-% CuO, 43,6 Gew.-% ZnO
- 40 und 18,1 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 32,6 Gew.-% CuO 38,1 Gew.-% ZnO und 9,5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

## 3

24,2 Gew.-% CuO, 36,4 Gew.-% ZnO und 17,2 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26,4 Gew.-% CuO, 52,9 Gew.-%, ZnO, 7,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1,4 Gew.-% CaO sowie 22,9 Gew.-% CuO, 44,8 Gew.-% ZnO und 16,3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf. Es wird generell in einem Lösungsmittel wie GBL oder Dioxan gearbeitet.

5

Die den oben zitierten Druckschriften zugrundeliegenden Technologien benutzen als Edukt für die Hydrierungsreaktionen vorgereinigtes MSA, das nach seiner Herstellung im allgemeinen durch Destillation von Verunreinigungen befreit wurde. MSA wird hergestellt durch partielle Oxidation von bestimmten Kohlenwasserstoffen, nämlich Benzol, Butengemischen sowie n-Butan, wobei dieses letztere vorzugsweise eingesetzt wird. Das Rohprodukt der Oxidation enthält neben dem gewünschten MSA vor allem Nebenprodukte wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, nicht umgesetzten Ausgangskohlenwasserstoff sowie Essig- und Acrylsäure, wobei diese Nebenprodukte unabhängig von den in die Oxidation eingesetzten Kohlenwasserstoffen sind. Zumeist werden die Nebenprodukte durch aufwendige Verfahren abgetrennt, beispielsweise durch Destillation, wie oben erwähnt. Das Reinigen erweist sich insbesondere als notwendig, weil die in den Hydrierverfahren eingesetzten Katalysatoren generell empfindlich auf solche Verunreinigungen reagieren. Die Desaktivierung der Katalysatoren ist bereits bei Einsatz von gereinigtem MSA ein Problem, da durch Belegung mit dessen Polymerisationsprodukten der Katalysator in der Regel in relativ kurzen Intervallen, die oftmals bei ca. 100 Stunden liegen, regeneriert werden muss. Die Tendenz zur Desaktivierung ist beim Vorliegen polymerisierbarer Verunreinigungen, wie beispielsweise der Acrylsäure, noch erhöht. Diese Tatsache ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise auch in der Patentanmeldungen EP-A 322 140 beschrieben.

25

Weiterhin existieren im Stand der Technik wenig Druckschriften, die die Hydrierung von lediglich grob vorgereinigtem MSA offenbaren.

30

Aus der DE 10061556 und der WO 97/43234 ist bekannt, Maleinsäureanhydrid aus Maleinsäureanhydrid enthaltenden Gasströmen, die aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen stammen, mit Hilfe von mindestens 30°C höher siedenden Absorptionsmitteln zu absorbieren, das Maleinsäureanhydrid aus diesen Absorptionsmitteln mit Hilfe von Wasserstoff herauszutreiben und den Maleinsäureanhydrid enthaltenden Wasserstoffstrom in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator zu hydrieren. Bei WO 97/43234 wird hauptsächlich BDO neben geringen Mengen GBL und THF erhalten. Die Hydrierung wird bei etwa 150°C bis 300°C und einem Druck von 5 bar bis 100 bar in der Gasphase durchgeführt. Als Katalysatoren werden promotierte Kupferkatalysatoren verwendet, wie sie in Journal of Catalysis 150, Seiten 177 bis 185 (1994) beschrieben sind. Dabei handelt es sich um chromhaltige Katalysatoren des Typs Cu/Mn/Ba/Cr und Cu/Zn/Mg/Cr. Somit werden gemäß der Offenbarung dieser Anmeldung chromhaltige Katalysatoren zur Hydrierung von MSA-Qualitäten, die die oben dargelegten Verunreinigungen aufweisen, eingesetzt. Der Einsatz chromhaltiger Kata-

40



lysatoren wird jedoch aufgrund der Toxizität heutzutage so weit wie möglich vermieden. Bei DE 10061556 wird in hohen Ausbeuten THF erhalten. GBL tritt als Nebenkomponente auf, BDO wird nicht beobachtet.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem gezielt Gemische aus BDO, GBL und THF mit definierter Zusammensetzung, das heißt mit vom Betreiber des Verfahrens nach Wunsch festgelegtem Anteil der drei Produkte BDO, GBL und THF, ausgehend von MSA hergestellt werden können, wobei je nach Produktwunsch ohne Veränderung der Anlage oder des Katalysators unterschiedliche Mengen BDO, GBL und THF erhalten werden können. Dieses Verfahren soll dabei kontinuierlich durchführbar sein und möglichst große Mengen der Wertprodukte BDO, GBL und THF liefern, um so eine größtmögliche Wirtschaftlichkeit zu erreichen. Weiterhin sollte der Katalysator mit MSA betrieben werden können, das nicht aufwendig vorgereinigt wurde, beispielsweise durch Destillation, und trotzdem eine hohe Standfestigkeit aufweisen, also kein häufiges Regenerieren erfordern. Das Verfahren soll dem Betreiber die Variabilität ermöglichen ohne einen Katalysatorwechsel, d.h. nur durch Änderung der Betriebsparameter, ein verändertes Produktgemisch zu erhalten, um sich flexibel und ökonomisch an die Markterfordernisse anpassen zu können. Alle zugänglichen Produktgemische sollen möglichst BSA-frei sein, um einerseits verfahrenstechnische Probleme (Verlegungen in Rohrleitungen) zu verhindern, andererseits aber auch Ausbeuteverluste zu minimieren. Der eingesetzte Katalysator sollte kostengünstig und edelmetallfrei sein. Die Belastbarkeit des Katalysators soll möglichst hoch sein. Das MSA soll ohne Lösemittel in die Hydrierung eingesetzt werden, um eine Rückführung des Lösemittels zu vermeiden. Des weiteren sollten Flüssigphasenhydrierungen wässriger Maleinsäurelösungen aufgrund des unwirtschaftlich hohen Drucks und der Korrosivität des Feedstroms vermieden werden. Außerdem sollten Gasphasenverfahren bei Normaldruck vermieden werden, da bei solchen Verfahren unwirtschaftlich hohe Gasvolumina im Kreis bewegt werden müssen. Auch sollten mehrstufige Hydrierungen bei einer Druckstufe verwirklicht werden, um eine höhere Wirtschaftlichkeit zu erreichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur variablen Herstellung von Gemischen von gegebenenfalls alkylsubstituiertem BDO, GBL und THF durch zweistufige Hydrierung in der Gasphase von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) in einem ersten Schritt in der Gasphase einen Gasstrom von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten an einem Katalysator bei einem Druck von 2 bis 100 bar und einer Temperatur von 200°C bis 300°C in einem ersten Reaktor in Gegenwart eines Katalysator in Form von Katalysatorformkörpern mit einem Volumen kleiner als 20 mm<sup>3</sup>, die 5 bis 95 Gew.-% Cu-Oxid und 5 bis 95 Gew.-% ei-

nes Oxids mit sauren Zentren zu einem hauptsächlich aus gegebenenfalls alkylsubstituiertem GBL und THF haltigen Strom hydriert,

- 5 b) eventuell entstandenes Bernsteinsäureanhydrid durch Partialkondensation abtrennt,
- 10 c) die bei der Partialkondensation überwiegend in der Gasphase verbliebenen Produkte THF, Wasser und GBL unter gleichem oder um die Strömungsverluste im Hydrierkreislauf verringerten Druck und einer Temperatur von 150 bis 240°C in einem zweiten Reaktor an einem Katalysator der  $\leq 95$  Gew.-% CuO und 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide ausgewählt aus der Gruppe ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SrO, BaO und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einem Gemisch aus BDO, GBL und THF enthaltenden Strom umsetzt.
- 15 d) den Wasserstoff von den Produkten abtrennt und in die Hydrierung zurückführt,
- e) die Produkte THF, BDO, GBL und Wasser destillativ trennt, einen GBL-reichen Strom in den zweiten Reaktor gegebenenfalls zurückführt oder gegebenenfalls ausschleust und BDO, THF und GBL destillativ aufarbeitet.,

20

und das Verhältnis der Produkte THF, GBL und BDO zueinander im Bereich von 10 bis 100 Gew.-% THF, 0 bis 90 Gew.-% GBL und 0 bis 90 Gew.-% BDO nur durch Variation der Temperaturen in beiden Hydrierzonen sowie gegebenenfalls des GBL-Rückführstroms eingestellt wird.

25

Unter dem Begriff C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und deren Derivate werden im Bezug auf die vorliegende Anmeldung Maleinsäure und Bernsteinsäure, die gegebenenfalls einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten aufweisen sowie die Anhydride dieser gegebenenfalls alkylsubstituierten Säuren verstanden. Ein Beispiel einer solchen Säure ist Citraconsäure. Vorzugsweise werden die jeweiligen Anhydride einer gegebenen Säure eingesetzt. Insbesondere ist das verwendete Edukt MSA.

30

Die dem Fachmann an sich vertraute Partialkondensation des BSA kann auch als Umlaufquenchkreis ausgeführt werden. Hierbei werden die Reaktionsgase mit dem Kondensat der Partialkondensation selbst gequench.

35

Die Verdampfung des GBL-Rückführstroms aus Stufe e), das heißt das rückgeführte GBL oder GBL/Wasser-Gemisch kann in einem Gegenstromkontaktapparat, vorzugsweise einer Strippkolonne, mit dem GBL/THF-beladenen Kreisgaswasserstoff erfolgen.

40

Die Partialkondensation des Bernsteinsäureanhydrides und die Verdampfung des GBL oder GBL/Wasser-Rückführstromes kann auch in einem Apparat kombiniert werden,

bevorzugt in einer Gegenstrom-Strippkolonne mit externem Quenchkreislauf, wobei das Bernsteinsäureanhydrid zusammen mit Rest GBL, Wasser und hochsiedenden Nebenkomponenten als Sumpfaustrag ausgeschleust werden kann.

- 5 Am besten eignet sich dieses Verfahren zum kontinuierlichen Betrieb.

Der aus dem zweiten Reaktor austretende Gasstrom wird erfindungsgemäß auf 10 bis 60°C gekühlt. Dabei werden die Reaktionsprodukte auskondensiert und in einen Abscheider geleitet. Der nicht-kondensierte Gasstrom wird vom Abscheider abgezogen und dem Kreisgasverdichter zugeführt. Eine kleine Kreisgasmenge wird ausgeschleust. Die auskondensierten Reaktionsprodukte werden dem System kontinuierlich entnommen und einer Aufarbeitung zugeführt. Als Nebenprodukte findet man in der auskondensierten Flüssigkeitsphase hauptsächlich n-Butanol neben geringen Mengen an Propanol.

15 Zum Erzielen der erfindungsgemäßen BDO, GBL und THF-Selektivitäten ist weiterhin das Einhalten gewisser Reaktionsparameter erforderlich.

Ein wichtiger Parameter ist das Einhalten einer geeigneten Reaktionstemperatur im ersten Reaktor. Dies wird zum einen erreicht durch eine genügend hohe Eingangstemperatur der Edukte in den Reaktor. Diese liegt bei Werten von > 220 bis 300°C, vorzugsweise 235 bis 270°C. Um eine akzeptable bzw. hohe Wertprodukt-Selektivität und -Ausbeute zu erhalten, muss die Reaktion so durchgeführt werden, dass am Katalysatorbett, an dem die eigentliche Reaktion stattfindet, eine geeignet hohe Reaktionstemperatur herrscht. Über die Länge des Reaktors lässt sich bei gegebenem Druck, Wasserstoff/Edukt-Verhältnis und Belastung durch die Eingangstemperatur ein Temperaturprofil einstellen, wobei im ersten Reaktor mehrere Temperaturmaxima erreicht werden können. Diese sogenannten Hot-Spot-Temperaturen liegen bei Werten von 240 bis 310°C, vorzugsweise 240 bis 280°C. Das Verfahren wird so durchgeführt, dass die Eingangstemperatur der Reaktionsgase im ersten Reaktor unterhalb dieser Hot-Spot-Temperatur liegt. Der erste Hot-Spot liegt räumlich in der ersten Hälfte des ersten Reaktors nach dem Eintrittspunkt des Reaktionsgemischs, insbesondere bei Vorliegen eines Rohrbündelreaktors. Vorzugsweise liegt die erste Hot-Spot-Temperatur 5 bis 15°C, insbesondere 10 bis 15°C, oberhalb der Eintrittstemperatur. Falls ein zweiter Hot-Spot im ersten Reaktor auftritt, kann sich dieser an jeder Stelle des Reaktors befinden und wird durch ein Absenken der Eintrittstemperatur räumlich hin zum Reaktorausgang verschoben. Vorzugsweise liegt die zweite Hot-Spot-Temperatur 1 bis 15°C, insbesondere 2 bis 10°C, oberhalb der Eintrittstemperatur. Sollen hauptsächlich THF-haltige Gemische erhalten werden, befindet sich dieser zweite Hot-spot bevorzugt in den ersten 2/3 des ersten Reaktors, sollen bevorzugt GBL- und BDO-haltige Gemische erhalten werden, befindet sich der zweite Hotspot im letzten Drittel, insbesondere am Reaktorausgang des ersten Reaktors.

Wird die Hydrierung unterhalb der Minimaltemperaturen der Eingangs- bzw. Hot-Spot-Temperatur durchgeführt, ist im Verlauf der Hydrierung eine Desaktivierung des Katalysators durch Belegung mit Bernsteinsäure, Fumarsäure und/oder BSA zu beobachten. Wird dagegen mit MSA als Edukt oberhalb der Maximaltemperaturen der Eingangs- bzw. Hot-Spot-Temperatur hydriert, sinken die GBL und THF-Ausbeute und Selektivität auf nicht zufriedenstellende Werte. Es ist hierbei die vermehrte Bildung von n-Butanol und n-Butan zu beobachten, also den Produkten einer weiteren Hydrierung.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist das Einhalten einer geeigneten Eingangstemperatur im zweiten Reaktor. Diese liegt bei Werten zwischen 150°C und 270°C, vorzugsweise 175°C bis 195°C. Wenn die Hydrierung unterhalb der Minimaltemperaturen der Eingangstemperatur durchgeführt wird, dann steigt die Menge an GBL an. Der Katalysator verliert an Aktivität. Weiterhin ist unterhalb der Minimaltemperatur mit einem Auskondensieren der Einsatzstoffe und einer nachhaltigen Schädigung des Kupferkatalysators durch Wasser zu rechnen. Wird oberhalb der Maximaltemperaturen der Eingangstemperatur hydriert, sinken die BDO-Ausbeute und Selektivität auf nicht zufriedenstellende Werte. Die Nebenproduktbildung durch Überhydrierung zu n-Butanol und n-Butan ist jedoch bei höherer Temperatur verstärkt zu beobachten.

Die Temperaturerhöhung des Gasstromes im zweiten Reaktor darf 90°C nicht überschreiten, vorzugsweise darf die Temperaturerhöhung nicht 40°C überschreiten, insbesondere nicht mehr als 20°C. Auch hier führen zu hohe Temperaturerhöhungen zu Überhydrierreaktionen und einem (BDO, THF + GBL) Selektivitätsverlust.

Der Druckbereich ist für die BDO-Ausbeute von entscheidender Wichtigkeit. Im Zusammenspiel mit der Temperatur und der Wasserstoffmenge ist darauf zu achten, dass alle Einsatzstoffe in der Gasphase vorliegen.

In der Hydrierung wird ein Druck von 2 bis 100 bar, bevorzugt ein Druck von 2 bis 60 und besonders bevorzugt ein Druck von 15 bis 35 bar gewählt. In diesem Druckbereich verschiebt sich im zweiten Reaktor mit steigendem Druck das Verhältnis GBL zu BDO hin zu BDO. Wird unterhalb des Druckbereichs gearbeitet wird hauptsächlich GBL aus dem zweiten Reaktor getragen und somit der Rückführstrom unwirtschaftlich groß.

Die Katalysatorbelastung der erfindungsgemäßen Hydrierungsstufen liegt jeweils im Bereich von 0,02 bis 2 kg Edukt/l Katalysator • Stunde. Vorzugweise liegt die Katalysatorbelastung im Bereich von 0,05 bis 1 kg Edukt/l Katalysator • Stunde. Wird die Katalysatorbelastung im Falle von MSA als Feed über den genannten Bereich hinaus erhöht, ist generell eine Erhöhung des Anteils an BSA und Bernsteinsäure im Hydrieraustrag des ersten Reaktors zu beobachten. Wird die Belastung unter die Minimalbe-

lastung gesenkt, treten verstärkt Überhydrierprodukte auf, des weiteren wird das Verfahren aufgrund der niedrigen Belastungen unwirtschaftlich.

Das Wasserstoff/Edukt-Molverhältnis ist ebenfalls ein Parameter, der einen wichtigen Einfluss auf die Produktverteilung und auch die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens hat. Aus wirtschaftlicher Sicht ist ein niedriges Wasserstoff/Edukt-Verhältnis wünschenswert. Die Untergrenze liegt bei einem Wert von 5, wobei jedoch generell höhere Wasserstoff/Edukt-Molverhältnisse von 20 bis 650 angewendet werden. Der Einsatz der oben beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren sowie das Einhalten der oben beschriebenen Temperaturwerte erlaubt den Einsatz günstiger, niedriger Wasserstoff/Edukt-Verhältnisse bei der Hydrierung der ersten Stufe, die vorzugsweise bei Werten von 20 bis 200, vorzugsweise 40 bis 150 liegen. Der günstigste Bereich liegt bei Werten von 50 bis 100.

Im zweiten Hydrierreaktor wird GBL zu BDO umgesetzt. Hier wird das Molverhältnis Wasserstoff/GBL in der zweiten Hydrierstufe bei Werten von 20 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 400, insbesondere 100 bis 300, gewählt. Durch diese Molverhältnisse ist der Austrag der entstehenden Reaktionswärme aus dem Reaktor der zweiten Stufe durch das Kreisgas und ohne externe Wärmeabfuhr möglich.

Um die erfindungsgemäß verwendeten Wasserstoff/Edukt-Molverhältnisse einzustellen, wird ein Teil, vorteilhafterweise die Hauptmenge, des Wasserstoffs im Kreis gefahren. Hierzu setzt man im allgemeinen die dem Fachmann bekannten Kreisgasverdichter ein. Die chemisch durch die Hydrierung verbrauchte Wasserstoffmenge wird ergänzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Kreisgases ausgeschleust, um Inertverbindungen, beispielsweise n-Butan, zu entfernen. Der im Kreis geführte Wasserstoff kann auch, gegebenenfalls nach Vorheizen, zum Verdampfen des Eduktstroms benutzt werden.

Gemeinsam mit dem Wasserstoff-Kreisgas werden alle Produkte im Kreis geführt, die beim Kühlen des aus dem Hydrierreaktor austretenden Gasstroms nicht oder nicht vollständig auskondensieren. Dies sind vor allem THF, Wasser und Nebenprodukte wie Methan und Butan. Die Kühltemperatur beträgt 0 bis 60°C, vorzugsweise 20 bis 45°C.

Es können mehrere Reaktoren parallel oder hintereinander geschaltet eingesetzt werden. Als Reaktortypen kommen alle, für heterogen katalysierte Reaktionen mit einem gasförmigen Edukt- und Produktstrom geeigneten Apparate in Betracht. Bevorzugt sind Rohrreaktoren, Schachtreaktoren oder Reaktoren mit innerer Wärmeabfuhr, beispielsweise Rohrbündelreaktoren. Besonders bevorzugt eingesetzt werden in der ersten Hydrierstufe Rohrbündelreaktoren und in der zweiten Hydrierstufe Schachtreaktoren eingesetzt.

Prinzipiell kann zwischen die Katalysatorbetten eine Zwischeneinspeisung erfolgen. Möglich ist auch eine Zwischenkühlung zwischen oder in den Katalysatorbetten bzw. Reaktoren. Bei Einsatz von zwei Reaktoren mit unterschiedlichem Temperaturbereich kann die GBL- Rückführung zwischen beiden Reaktoren erfolgen. Bei Einsatz von

5 Festbettreaktoren ist eine Verdünnung des Katalysators durch Inertmaterial möglich.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden in beiden Hydrierstufen verschiedene Katalysatoren verwendet.

10 Der erfindungsgemäße Katalysator der ersten Hydrierstufe zeichnet sich dadurch aus, dass er in der Lage ist hinsichtlich ihrer Produktverhältnisse variable Gemische aus GBL und THF durch Gasphasenhydrierung von MSA zugänglich zu machen, die weitgehend BSA frei sind. Er besitzt eine hohe Standzeit und eine hohe Belastbarkeit, so dass Reaktivierungen unterlassen und Reaktorvolumen eingespart werden kann. Alle

15 diese Punkte machen ein mit diesem Katalysator ausgeübtes Verfahren besonders wirtschaftlich.

Der erfindungsgemäße Katalysator der ersten Hydrierstufe weist als Hauptbestandteil Kupferoxid und ein saures oxidisches Material auf und kann optional eines oder mehrere weitere Metalle bzw. deren Verbindungen, vorzugsweise Oxide, aus den Gruppen 1

20 bis 14 (IA bis VIIIA und IB bis IVB der alten IUPAC-Nomenclatur) des Periodensystems der Elemente enthalten. Wird ein solches weiteres Oxid verwendet, wird vorzugsweise  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ , und/oder  $\text{MgO}$  eingesetzt.

25 Der Anteil des Kupferoxids an der Gesamtmasse des Katalysators liegt bei 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise bei < 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Katalysator der ersten Hydrierstufe enthält ein saures Oxid, das eine geeignete Anzahl an sauren Zentren aufweisen muss. Dabei ist der erforderliche

30 Mengeanteil an dem Oxid mit sauren Zentren von der darin enthaltenen Menge an sauren Zentren abhängig. Geeignete saure Oxide mit einer ausreichenden Zahl an sauren Zentren sind Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, dessen Verwendung bevorzugt ist und Mischoxide aus diesen Oxiden. Besonders bevorzugte Katalysatorzusammensetzungen weisen < 70 Gew.-% Kupferoxid, insbesondere 10 bis

35 65 Gew.-%  $\text{CuO}$ , und > 20 Gew.-%, bevorzugt > 30 Gew.-%, insbesondere 35 bis 90 Gew.-%, saures Oxid, auf. Niedrige Kupferoxid-Gehalte sind auch aufgrund des damit erzielten Kostenvorteils bevorzugt. Durch die sauren Oxide lassen sich hohe Ausbeuten erzielen. Die Metalle aus den Gruppen 1 bis 14 des Periodensystems der Elemente können in einer Menge von bis zu 30 Gew.-% im Katalysator enthalten sein.

40 Die eingesetzten Katalysatoren der ersten Hydrierstufe können zudem ein oder mehrere Hilfsmittel in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% enthalten. Unter Hilfsmittel versteht

man organische und anorganische Stoffe, die zu einer verbesserten Verarbeitung während der Katalysatorherstellung und/oder zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorformkörper beitragen. Derartige Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt; Beispiele umfassen Graphit, Stearinsäure, Kieselgel, Zelluloseverbindungen, Stärke, Polyolefine, Kohlenhydrate (Zucker), Wachse, Alginat sowie Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydroxid, z.B. in Form von Böhmit; Zirkonoxid, Siliziumoxid und deren Sole, substituierte und nicht substituierte Siloxane und Kupferpulver.

Die Katalysatoren der ersten Hydrierstufe lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Bevorzugt sind Verfahren, bei denen das Kupferoxid fein verteilt und innig vermischt mit den anderen Bestandteilen der Aktivmasse und dem sauren Oxid anfällt. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Metallsalze und/oder Hydroxide aus wässriger Lösung ausgefällt, gewaschen, getrocknet und calciniert. Als Metallsalze kommen beispielsweise Nitrate, Sulfate, Carbonate, Chloride, Acetate oder Oxalate in Betracht. Anschließend wird dieses Ausgangsmaterial nach bekannten Methoden zu den Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise Extrudieren, Tablettieren oder durch Agglomerationsverfahren, gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsmitteln.

Es ist auch möglich die erfindungsgemäßen Katalysatoren der ersten Hydrierstufe durch Aufbringen der Aktivmasse oder von Vorläuferverbindungen der Aktivmasse auf ein saures Oxid hergestellt werden, beispielsweise durch Tränken oder Aufdampfen. Weiterhin können erfindungsgemäße Katalysatoren durch Verformen einer Mischung aus Aktivkomponenten und saurem Oxid oder deren Vorläuferverbindung mit einem Oxid mit sauren Zentren oder einer Vorläuferverbindung hiervon erhalten werden.

Die Katalysatoren der ersten Hydrierstufe werden als Formkörper verwendet. Beispiele umfassen Stränge, Rippstränge, andere Extrudatformen, Tabletten, Ringe, Kugeln und Splitt.

Unter allen Formkörpern eignen sich für den Katalysator der ersten Hydrierstufe besonders Extrudate. Diese werden durch Extrudieren der calcinierten Ausgangsverbindung mit einem Hilfsmittel (Binder), beispielsweise Böhmit oder p-Böhmit ( $\text{AlOOH}$ ) erhalten und anschließend calciniert. Der Binder kann vor dem Extrudieren vorbehandelt werden. Bevorzugt geschieht dies mit Säure, wie zum Beispiel mit Ameisensäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Andere Hilfsmittel wie zum Beispiel Porenbildner wie Carboxymethylzellulose, Kartoffelstärke oder Stearinsäure können zusätzlich vor dem Extrudieren zugegeben werden.

Die Bestimmung des erfindungsgemäßen Volumens der Formkörper der ersten Hydrierstufe erfolgt dabei durch Berechnung aus den Abmessungen der Formkörper.

Für die zweite Hydrierstufe wird ein Katalysator genutzt, der als katalytisch aktiven Hauptbestandteil Kupferoxid aufweist und nur eine geringe Anzahl an sauren Zentren besitzen darf. Wird ein Katalysator mit einer zu hohen Anzahl an sauren Zentren verwendet, wird BDO dehydratisiert und es entsteht THF.

5

Ein geeignetes Oxidmaterial, das eine ausreichend geringe Anzahl an sauren Zentren besitzt, ist ein Material ausgewählt aus der Gruppe  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon. Bevorzugt sind als Trägermaterialien  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemische, die delta-, theta-, alpha- und eta-Modifikationen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie Mischungen, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und mindestens eine Komponente aus der Gruppe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  einerseits und aus der Gruppe  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  andererseits enthalten oder mindestens eine Komponente aus der Gruppe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  einerseits und aus der Gruppe  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  andererseits enthalten. Besonders bevorzugt als Trägermaterialien sind reines  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemische im Gewichtsverhältnis 100:1 bis 1:2, sowie Mischungen von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und/oder  $\text{ZnO}$  im Gewichtsverhältnis 200:1 bis 1:1.

10

15

Die Menge an Kupferoxid liegt bei Werten  $\leq 95$  Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere bei 15 bis 80 Gew.-%; das Oxidmaterial wird in Mengen von  $\geq 5$  Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 85 Gew.-% eingesetzt.

20

Aufgrund der Toxizität chromhaltiger Katalysatoren werden in beiden Hydrierstufen bevorzugt chromfreie Katalysatoren eingesetzt. Selbstverständlich eignen sich technisch auch entsprechende, dem Fachmann bekannte chromhaltige Katalysatoren für einen Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren, wodurch sich jedoch nicht die gewünschten Vorteile, die insbesondere umwelt- und arbeitstechnischer Natur sind, ergeben.

25

30

Die eingesetzten Katalysatoren für die zweite Hydrierstufe können zudem ein Hilfsmittel in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% enthalten. Unter Hilfsmittel versteht man organische und anorganische Stoffe, die zu einer verbesserten Verarbeitung während der Katalysatorherstellung und/oder zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorformkörper beitragen. Derartige Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt; Beispiele umfassen Graphit, Stearinsäure, Kieselgel und Kupferpulver.

35

Die Katalysatoren der zweiten Hydrierstufe lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Bevorzugt sind Verfahren, bei denen das Kupferoxid fein verteilt und innig vermischt mit den anderen Bestandteilen anfällt, besonders bevorzugt sind Auftränken und Fällungsreaktionen.

40



Diese Ausgangsmaterialien können nach bekannten Methoden zu den Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise Extrudieren, Tablettieren oder durch Agglomerationsverfahren, gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsmitteln.

- 5 Alternativ können erfindungsgemäße Katalysatoren der zweiten Hydrierstufe beispielsweise auch durch Aufbringen der Aktivkomponente auf einen Träger hergestellt werden, beispielsweise durch Beschichten oder Aufdampfen. Weiterhin können erfindungsgemäße Katalysatoren durch Verformen einer heterogenen Mischung aus Aktivkomponente oder Vorläuferverbindung hiervon mit einer Trägerkomponente oder Vorläuferverbindung hiervon erhalten werden.
- 10

Die Katalysatoren werden vorzugsweise als Formkörper eingesetzt. Beispiele umfassen Stränge, Rippstränge, andere Extrudatformen, Tabletten, Ringe, Kugeln und Splitt.

- 15 Bei der erfindungsgemäßen Hydrierung, bei der neben MSA andere, vorstehend definierte  $C_4$ -Dicarbonsäuren oder deren Derivate als Edukt eingesetzt werden können, werden beide Katalysatoren (erste und zweite Hydrierstufe) in reduzierter, aktivierter Form verwendet. Die Aktivierung erfolgt mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen, entweder vor oder nach dem Einbau in den Reaktor, in dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird. Wurde der Katalysator in oxidischer Form in den Reaktor eingebaut, so kann die Aktivierung sowohl vor dem Anfahren der Anlage mit der erfindungsgemäßen Hydrierung als auch während des Anfahrens, also in situ, durchgeführt werden. Die separate Aktivierung vor dem Anfahren der Anlage erfolgt im allgemeinen mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 100 und 300°C. Bei der sogenannten in-situ-Aktivierung erfolgt die Aktivierung beim Hochfahren der Anlage durch Kontakt mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur.
- 20
- 25

- 30 Die BET-Oberfläche beider Kupferkatalysatoren beträgt im oxidischen Zustand 10 bis 400  $m^2/g$ , vorzugsweise 15 bis 200  $m^2/g$ , insbesondere 20 bis 150  $m^2/g$ . Die Kupferoberfläche ( $N_2O$ -Zersetzung) der reduzierten Katalysatoren beträgt im Einbauzustand  $> 0,2 m^2/g$ , vorzugsweise  $> 1 m^2/g$ , insbesondere  $> 2 m^2/g$ .

- 35 Gemäß einer Variante der Erfindung werden Katalysatoren für beide Hydrierstufen verwendet, die eine definierte Porosität aufweisen. Diese Katalysatoren zeigen als Formkörper ein Porenvolumen von  $\geq 0,01 ml/g$  für Porendurchmesser  $> 50 nm$ , vorzugsweise  $\geq 0,025 ml/g$  für Porendurchmesser  $> 100 nm$  und insbesondere  $\geq 0,05 ml/g$  für Porendurchmesser  $> 200 nm$ . Weiterhin liegt das Verhältnis von Makroporen mit einem Durchmesser  $> 50 nm$  zum Gesamtporenvolumen für Poren mit einem Durchmesser  $> 4 nm$  bei Werten  $> 10 \%$ , bevorzugt  $> 20 \%$ , insbesondere  $> 30 \%$ . Oftmals lassen sich durch Verwendung dieser Katalysatoren hohe THF-Ausbeuten und -
- 40

## 13

Selektivitäten erreichen. Die erwähnten Porositäten wurden durch Quecksilber-Intrusion nach DIN 66133 bestimmt. Es wurden die Daten im Porendurchmesserbereich von 4 nm bis 300 µm ausgewertet.

- 5 Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren für beide Hydrierstufen besitzen im allgemeinen eine ausreichende Standzeit. Für den Fall, dass die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators dennoch im Laufe ihrer Betriebszeit sinken sollte, kann dieser durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen regeneriert werden. Hierzu zählt vorzugsweise eine reduktive Behandlung des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur. Gegebenenfalls kann der reduktiven Behandlung eine oxidative vorausgehen. Hierbei wird die Katalysatorschüttung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur durchströmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, den Katalysator mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Ethanol, THF oder GBL, zu waschen und anschließend in einem Gasstrom zu trocknen.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass zu hydrierende Edukte unterschiedlicher Reinheit in die Hydrierreaktion eingesetzt werden können. Selbstverständlich kann ein Edukt hoher Reinheit, insbesondere MSA, in die Hydrierreaktion eingesetzt werden. Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator sowie die sonstigen erfindungsgemäß gewählten Reaktionsbedingungen ermöglichen aber auch den Einsatz von Edukten, insbesondere MSA, das mit den üblichen, bei der Oxidation von Benzol, Butenen oder n-Butan anfallenden Verbindungen sowie eventuell weiteren Komponenten verunreinigt ist. Somit kann das erfindungsgemäße Hydrierverfahren in einer weiteren Ausführungsform eine vorgeschaltete Stufe umfassen, die das Herstellen des zu hydrierenden Edukts durch partielle Oxidation eines geeigneten Kohlenwasserstoffs sowie das Abtrennen des zu hydrierenden Edukts aus dem damit erhaltenen Produktstrom umfasst.

- 20  
25  
30 Insbesondere ist dieses zu hydrierende Edukt MSA. Dabei wird bevorzugt MSA eingesetzt, welches aus der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen stammt. Geeignete Kohlenwasserstoffströme sind Benzol, C<sub>4</sub>-Olefine (z.B. n-Butene, C<sub>4</sub>-Raffinatströme) oder n-Butan. Besonders bevorzugt eingesetzt wird n-Butan, da es einen preiswerten, wirtschaftlichen Einsatzstoff darstellt. Verfahren zur Partialoxidation von n-Butan sind  
35 beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, Electronic Release, Maleic and Fumaric Acids - Maleic Anhydride beschrieben.

- 40 Der so erhaltene Reaktionsaustrag wird dann in einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder -Gemisch aufgenommen, das bei Atmosphärendruck einen um mindestens 30°C höheren Siedepunkt als MSA hat.

Dieses Lösungsmittel (Absorptionsmittel) wird auf eine Temperatur im Bereich zwischen 20 und 160°C, bevorzugt zwischen 30 und 80°C, gebracht. Der Maleinsäureanhydrid enthaltende Gasstrom aus der Partialoxidation kann in vielfältiger Weise mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden: (i) Einleiten des Gasstroms in das Lösungsmittel (z.B. über Gaseinleitungsdüsen oder Begasungsringe), (ii) Einsprühen des Lösungsmittels in den Gasstrom und (iii) Gegenstromkontakt zwischen dem nach oben strömenden Gasstrom und dem nach unten strömenden Lösungsmittel in einer Boden- oder Packungskolonne. In allen drei Varianten können die dem Fachmann bekannten Apparate zur Gasabsorption eingesetzt werden. Bei der Wahl des einzusetzenden Lösungsmittels ist darauf zu achten, dass dies nicht mit dem Edukt, beispielsweise dem vorzugsweise eingesetzten MSA, reagiert. Geeignete Lösungsmittel sind: Trikresylphosphat, Dibutylmaleat, Butylmaleat, hochmolekulare Wachse, aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht zwischen 150 und 400 und einem Siedepunkt oberhalb 140°C, wie beispielsweise Dibenzylbenzol; Dialkylphthalate mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, beispielsweise Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Di-n-Propyl- und Di-iso-Propyl-phthalat; Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester anderer aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren, beispielsweise Dimethyl-2,3-Naphthalin-Dicarbonsäure, Dimethyl-1,4-Cyclohexan-Dicarbonsäure, Alkylphthalate mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, beispielsweise Methylphthalat, Ethylphthalat, Butylphthalat, n-Propyl- und iso-Propylphthalat; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester anderer aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren, beispielsweise Methyl-2,3-Naphthalin-Dicarbonsäure, Methyl-1,4-Cyclohexan-Dicarbonsäure, Methylester langkettiger Fettsäuren mit beispielsweise 14 bis 30 Kohlenstoffatomen, hochsiedende Ether, beispielsweise Dimethylether von Polyethylenglykol, beispielsweise Tetraethylenglykoldimethylether.

Der Einsatz von Phthalaten ist bevorzugt.

Die nach der Behandlung mit dem Absorptionsmittel resultierende Lösung hat generell einen MSA-Gehalt von etwa 5 bis 400 Gramm pro Liter.

Der nach der Behandlung mit dem Absorptionsmittel verbleibende Abgasstrom enthält hauptsächlich die Nebenprodukte der vorangegangenen Partialoxidation, wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, nicht umgesetzte Butane, Essig- und Acrylsäure. Der Abgasstrom ist praktisch frei von MSA.

Anschließend wird das gelöste MSA aus dem Absorptionsmittel ausgetrieben. Dies erfolgt mit Wasserstoff bei oder maximal 10% oberhalb des Druckes der anschließenden Hydrierung oder alternativ im Vakuum mit anschließender Kondensation von verbleibendem MSA. In der Strippkolonne wird ein Temperaturprofil beobachtet, das sich aus den Siedepunkten von MSA am Kopf und dem nahezu MSA-freien Absorptionsmittel am Sumpf der Kolonne bei dem jeweiligen Kolonnendruck und der eingestellten Verdünnung mit Trägergas (im ersten Fall mit Wasserstoff) ergibt.

Um Verluste an Lösungsmittel zu verhindern, können sich oberhalb der Zufuhr des Roh-MSA-Stromes Rektifiziereinbauten befinden. Das vom Sumpf abgezogene, nahezu MSA-freie Absorptionsmittel wird wieder der Absorptionszone zugeführt. Das  
5  $H_2$ /MSA-Verhältnis liegt bei etwa 20 bis 400. Im anderen Fall wird das kondensierte MSA in einen Verdampfer gepumpt und dort in den Kreisgasstrom verdampft.

Der MSA-Wasserstoff-Strom enthält noch Nebenprodukte, die bei der partiellen Oxidation von n-Butan, Butenen oder Benzol mit Sauerstoff enthaltenden Gasen entstehen,  
10 sowie nicht abgetrenntes Absorptionsmittel. Hierbei handelt es sich vor allem um Essigsäure und Acrylsäure als Nebenprodukte, Wasser, Maleinsäure sowie die vorzugsweise als Absorptionsmittel verwendeten Dialkylphthalate. Das MSA enthält Essigsäure in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-% und Acrylsäure in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf  
15 MSA. In der Hydrierstufe werden Essigsäure und Acrylsäure ganz oder teilweise zu Ethanol bzw. Propanol hydriert. Der Maleinsäure-Gehalt beträgt 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf MSA.

Werden Dialkylphthalate als Absorptionsmittel eingesetzt, hängt deren Gehalt im MSA stark vom richtigen Betrieb der Strippkolonne, insbesondere vom Verstärkungsteil ab.  
20 Phthalatgehalte von bis 1,0 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 Gew.-% sollten bei geeigneter Betriebsweise nicht überschritten werden, da sonst der Verbrauch an Absorptionsmittel zu hoch wird.

Der so erhaltene Wasserstoff/Maleinsäureanhydrid-Strom wird nun der ersten Hydrierzone zugeführt und hydriert. Die Katalysatoraktivitäten und -standzeiten sind dabei  
25 verglichen mit dem Einsatz von stark, beispielsweise durch Destillation, vorgereinigtem MSA praktisch unverändert. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt BDO-Ausbeuten, die bei Werten von etwa 90% liegen. Es wird dabei auch eine hohe Produktselektivität erzielt.  
30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

35 Beispiel 1:  
Herstellung eines erfindungsgemäßen Sprühpulvers

In einem beheizbaren und mit Rührwerk ausgestatteten Fälltopf werden 1,5 l Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. In dieses Fällgefäß werden im Verlauf einer Stunde  
40 eine Metallsalzlösung bestehend aus 877g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$  und 1472g  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  in 2000 ml Wasser und gleichzeitig eine 20 Gew.-% Sodalösung unter Rühren zudosiert. Die Sodadosierung wird so gewählt, dass sich im Fällgefäß ein pH-

## 16

Wert von 6 einstellt. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird weiter Soda-  
lösung zudosiert, bis im Fällgefäß ein pH-Wert von 8 erreicht ist und weitere 15 min bei  
diesem pH-Wert gerührt. Der Gesamtverbrauch an Sodalösung liegt bei 5,5 kg. Die  
gebildete Suspension wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende  
5 Waschwasser kein Nitrat ( $< 25$  ppm) mehr enthält. Der Filterkuchen wird mit Wasser  
aufgeschlämmt. Die entstehende Maische wird bei 120 bis 135°C versprüht.

## Beispiel 2:

## Herstellung kleiner Formkörper

10

## a) Tabletten (1,5 x 2 mm)

Formkörpervolumen : 3,5 mm<sup>3</sup>

Das Sprühpulver aus Beispiel 1 wird anschließend bei 600°C calciniert. Der so  
hergestellte Katalysator enthält 61 Gew.-% CuO und 39 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dieser  
wird intensiv mit 3 % Graphit vermischt und zu Tabletten der Größe 1,5 x 2 mm  
verpresst. Diese Tabletten enthalten 59 Gew.-% CuO, 38 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  
3 Gew.-% Kohlenstoff.

15

## b) Extrudate

20

Formkörpervolumen: 3,5 - 5,3 mm<sup>3</sup>

Böhmit wird mit Ameisensäure angeätzt, mit Sprühpulver aus Beispiel 1 ver-  
mischt und nach Zugabe von Wasser in einem Extruder zu Strängen der Länge 3  
mm mit einem Durchmesser von 1,5 mm extrudiert. Die Stränge werden an-  
schließend getrocknet und bei 600 °C calciniert. Die Extrudate enthalten

25

50 Gew.-% CuO und 50 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Beispiel 3:

## Herstellung des Katalysators für die zweite Hydrierstufe:

30

## Herstellung des Trägers

35

Zu 649 g einer gut gerührten wässrigen Lösung von Zinknitrat mit einem Zink-Gehalt  
von 14,5 Gew.-% werden 450 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 9 H<sub>2</sub>O zugegeben und das Gemisch mit  
Wasser auf ein Volumen von 1,25 l gebracht, um das Aluminiumsalz in Lösung zu  
bringen (Lösung A). In einem separaten Gefäß werden 474 g wasserfreies Soda in  
Wasser gelöst und die Lösung auf 2 l mit Wasser aufgefüllt. (Lösung B).

40

Lösung A und Lösung B werden auf 50°C erhitzt und über getrennte Leitungen in ein  
Fällgefäß, das eine auf 50°C erhitzte, gut gerührte Lösung von 20 g NaHCO<sub>3</sub> in 350 ml  
Wasser enthielt, geleitet. Hierbei wird durch entsprechende Einstellung der Zufuhrge-  
schwindigkeiten der Lösungen A und B der pH-Wert innerhalb von ca. 3 Minuten auf  
6,8 gebracht. Unter Konstanthaltung des pH-Wertes bei 6,8 und der Temperatur bei

- 50°C wird die gesamte Lösung A mit Soda zur Reaktion gebracht. Die so gebildete Suspension wird anschließend 3 Stunden lang nachgerührt, wobei der pH-Wert durch gelegentliche Zugabe von verdünnter Salpetersäure bei 6,8 gehalten wird. Die Suspension wird filtriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der Nitratgehalt des Waschwassers < 10 ppm beträgt. Der Filterkuchen wird 16 h lang bei 120°C getrocknet und anschließend 1 h lang bei 425°C calciniert.

#### Herstellung des Katalysators

- 10 Ein Gemisch aus 432 g einer salpetersauren Kupfernitratlösung mit einem Kupfergehalt von 15,5 Gew.-% und 95 g einer salpetersauren Zinknitratlösung mit einem Zinkgehalt von 14,5 Gew.-% wird mit Wasser auf 500 ml verdünnt und auf 70°C erwärmt. Unter Rühren werden 25,1 g des oben beschriebenen pulverförmigen calcinierten Trägers während ca. 5 Minuten langsam zugegeben und die so erhaltene milchige Suspension 15 Minuten lang gerührt (Suspension C).

- 20 In einem separaten Gefäß werden 474 g wasserfreies Soda in Wasser gelöst und die Lösung auf 2 l mit Wasser aufgefüllt und auf 70°C erhitzt (Lösung D). Suspension C und Lösung D werden über getrennte Leitungen in ein Fällgefäß, das mit einem Rührer versehen ist und 350 ml auf 70°C erhitztes Wasser enthält, geleitet. Hierbei wird durch entsprechende Einstellung der Zufuhrgeschwindigkeiten der Suspension C und Lösung D der pH-Wert auf 7,4 gebracht.

- 25 Unter Konstanthaltung des pH-Wertes bei 7,4 und der Temperatur bei 70°C wird die gesamte Suspension C mit Soda zur Reaktion gebracht. Die so gebildete Suspension wird anschließend 2 Stunden lang nachgerührt, wobei der pH-Wert durch gelegentliche Zugabe von verdünnter Salpetersäure bzw. Sodalösung D bei 7,4 gehalten wird. Die Suspension wird filtriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der Nitratgehalt des Waschwassers < 10 ppm beträgt.

- 30 Der Filterkuchen wird 16 h lang bei 120°C getrocknet und anschließend 1 h lang bei 430°C calciniert. Das so erhaltene braunschwarze Katalysatorpulver wird mit 1,5 Gew.-% Graphit und 5 Gew.-% Kupferpulver (Typ FFL Nr. 10914 der Norddeutschen Affinerie mit einer BET-Oberfläche von 0,23 m<sup>2</sup>/g und einer Partikelgrößenverteilung, bei der 92% der Partikel im Größenbereich 10 bis 100 µm liegen) gemischt und zu Tabletten von 3 mm Durchmesser und 3 mm Höhe verpresst. Die Tabletten werden schließlich 1 h lang bei 330°C calciniert. Der so hergestellte Katalysator hat die chemische Zusammensetzung 66 % CuO / 24 % ZnO / 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 5 % Cu.

## Beispiel 4

Durchführung der MSA-Hydrierung (1. Hydrierstufe) mit dem erfindungsgemäßen Katalysator aus Beispiel 2a)

## 5 a) Katalysator-Aktivierung

Vor dem Reaktionsbeginn wird der Katalysator in der drucklosen Hydrierapparatur einer Wasserstoffbehandlung unterzogen. Hierzu wird der Reaktor auf 200°C temperiert und der Katalysator die in Tabelle 1 angegebene Zeit mit dem jeweils angegebenen  
10 Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff bei Atmosphärendruck aktiviert.

Tabelle 1

Zeit (Minuten)	Wasserstoff (NI/h)	Stickstoff (NI/h)
600	50	800
840	50	400
15	200	0

Anschließend wird der 15 h bei 250°C mit 200 NI/h Wasserstoff umspült.

15

## b) Versuchsanlage

Die zur Hydrierung verwendete Druckapparatur besteht aus einem Verdampfer, einem Reaktor, einem Kühler, einer Wasserstoffzufuhr, einer Abgasleitung und einem Kompressor. Der Druck in der Apparatur wird konstant gehalten.  
20

Das aufgeschmolzene MSA wird von oben durch ein Einsteckrohr auf den vorgeheizten (195°C) Verdampfer gepumpt und verdampft. Auf den Verdampfer gelangt von unten eine vorgeheizte Mischung aus frischem Wasserstoff und Kreisgas. Beispiel Wasserstoff und MSA gelangen in den mit Katalysator gefüllten temperierten Reaktor (Durchmesser 20 mm). Nach der Hydrierung verlässt das entstandene Gemisch aus GBL und THF zusammen mit Wasser, anderen Reaktionsprodukten und Wasserstoff den Reaktor und wird im Kühler niedergeschlagen. Ein Teil des Kreisgases wird ausgeschleust, bevor der Rest, mit Frischwasserstoff vermischt, wieder in den Verdampfer eintritt.  
25  
30

In dieser Versuchsanlage wird der Reaktor mit 1800 ml des Katalysators aus Beispiel 2a (Gesamtmasse 1575 g) gefüllt und entsprechend 4a) aktiviert.

35 Der kondensierte flüssige Reaktionsaustrag, das Abgas und das Kreisgas werden gaschromatographisch quantitativ analysiert.

Die Betriebsparameter und Versuchsergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Experiment	Druck [bar]	Belastung [kgMSA/L Kath]	Temp. [°C]	THF [mol-%]	GBL [mol%]	Butanol [mol%]	BSA [mol.-%]
1	5	0,2	249	20,2	76,4	0,8	0,7
2	5	0,2	251	40,5	56,0	1,8	0,4
3	5	0,2	253	62,2	33,9	2,6	0
4	10	0,3	251	15,1	82,1	0,6	0,6
5	10	0,3	253	55,5	41,5	2,0	0,2
6	10	0,3	254	82,4	12,5	3,5	0,1
7	10	0,3	257	93,5	0,2	5,2	0
8	25	0,4	249	36,5	61,1	0,6	0,8
9	25	0,4	250	40,8	55,8	0,9	0,6
10	25	0,4	251	49,8	48,0	0,7	0,3
11	25	0,4	255	97,7	0	1,8	0

5 Beispiel 5:

Durchführung der MSA-Hydrierung (1. Hydrierstufe) mit dem erfindungsgemäßen Katalysator aus Beispiel 2b)

a) Katalysator-Aktivierung

10

Vor dem Reaktionsbeginn wird der Katalysator in der drucklosen Hydrierapparatur einer Wasserstoffbehandlung unterzogen. Hierzu wird der Reaktor auf 200°C temperiert und der Katalysator die in Tabelle 3 angegebene Zeit mit dem jeweils angegebenen Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff bei Atmosphärendruck aktiviert.

15

Tabelle 3

Zeit (Minuten)	Wasserstoff (NI/h)	Stickstoff (NI/h)
600	50	800
840	50	400
15	200	0

Anschließend wird der 15 h bei 250°C mit 200 NI/h Wasserstoff umspült.



## b) Versuchsanlage

Die zur Hydrierung verwendete Druckapparatur besteht aus einem Verdampfer, einem Reaktor, einem Kühler, einer Wasserstoffzufuhr, einer Abgasleitung und einem Kompressor. Der Druck in der Apparatur wird konstant gehalten.

Das aufgeschmolzene MSA wird von oben durch ein Einsteckrohr auf den vorgeheizten (195°C) Verdampfer gepumpt und verdampft. Auf den Verdampfer gelangt von unten eine vorgeheizte Mischung aus frischem Wasserstoff und Kreisgas. Beispiel Wasserstoff und MSA gelangen in den mit Katalysator gefüllten temperierten Reaktor (Durchmesser 34 mm). Nach der Hydrierung verlässt das entstandene Gemisch aus GBL und THF zusammen mit Wasser, anderen Reaktionsprodukten und Wasserstoff den Reaktor und wird im Kühler niedergeschlagen. Ein Teil des Kreisgases wird ausgeschleust, bevor der Rest, mit Frischwasserstoff vermischt, wieder in den Verdampfer eintritt.

In dieser Versuchsanlage wird der Reaktor mit 1200 ml des Katalysators aus Beispiel 2b gefüllt und entsprechend 5a) aktiviert.

Der kondensierte flüssige Reaktionsaustrag, das Abgas und das Kreisgas werden gaschromatographisch quantitativ analysiert.

Die Betriebsparameter und Versuchsergebnisse sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

Experiment	Betriebsdauer [h]	Druck [bar]	Belastung [kgMSA/LKath]	Temp. [°C]	THF [mol-%]	GBL [mol%]	Butanol [mol%]	BSA [mol.-%]
12								
13	1226	9	0,2	245	53,6	43,9	1,1	0
14	3081	9	0,2	246	53,4	42,8	2,1	0
15	3972	9	0,2	247	54,7	40,4	2,6	0,2

## Beispiel 6

Durchführung der 2. Hydrierstufe mit dem Katalysator aus Beispiel 3 (Feed: Produktaustrag Beispiel 4, Experiment 9)

## b) Katalysator-Aktivierung

Vor dem Reaktionsbeginn wird der Katalysator in der Hydrierapparatur einer Wasserstoffbehandlung unterzogen. Hierzu wird der Reaktor auf 180°C temperiert und der

## 21

Katalysator die in Tabelle 1 angegebene Zeit mit dem jeweils angegebenen Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff bei Atmosphärendruck aktiviert.

Tabelle 5

Zeit (Minuten)	Wasserstoff (NI/h)	Stickstoff (NI/h)
120	10	550
30	25	400
15	60	100
180	60	0

5

## c) Hydrierapparatur:

Der Produktaustrag des Experiments 9, Beispiel 4 wird in einen vorgeheizten Verdampfer gepumpt und dort im Gegenstrom mit einer Mischung aus Wasserstoff und Kreisgas verdampft. Das gasförmige Gemisch aus Wasserstoff und Feed gelangt anschließend in den temperierten Reaktor. Der Reaktor enthält ein Gemisch aus Glasringen und Katalysator. Nach der Hydrierung verlassen die Reaktionsprodukte und Wasserstoff den Reaktor. Die Reaktionsprodukte werden niedergeschlagen. Ein Teil des Kreisgases wird ausgeschleust, bevor der Rest, mit Frischwasserstoff vermischt, wieder in den Verdampfer eintritt.

15

Der Reaktor der in Beispiel 1c beschriebenen Hydrierapparatur wird mit 100 ml des nach Beispiel 3 hergestellten Katalysators und 100 ml Glasringen gefüllt. Die Aktivierung erfolgte wie in Beispiel 6b beschrieben. Als Edukt wird der Produktaustrag des Experiments 9, Beispiel 3 (55,8 FI-% GBL und 40,8 FI-% THF, 0,9 FI-% BuOH, 0,6 FI-% BSA; bzw.: 45,5 Gew.-% GBL, 25,9 Gew.-% THF, 0,6 Gew.-% BSA, 0,5 Gew.-% BuOH, 0,4 Gew.-% Buttersäure und 26 Gew.-% Wasser bezogen auf die Gesamtmasse) eingesetzt. Die Reaktion wird bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Drücken durchgeführt. In Tabelle 6 sind die Belastungen und die Ergebnisse der Hydrierung zusammengefasst.

20

25

Tabelle 6

Ex- peri- ment	Druck [bar]	Belastung [kgMSA/ LKath]	Temp. [°C]	THF [mol-%]	GBL [mol%]	BDO [mol-%]	Butanol [mol-%]	BSA [mol.-%]
	25	0,2	180	36,2	21,0	40,0	1,4	0
	25	0,3	180	40,8	33,7	23,0	1,8	0
	25	0,15	220	39,76	29,73	27,4	2,2	0
	25	0,3	220	41,5	37,8	18,0	2,0	0
	25	0,15	260	53,3	26,9	5,8	9,8	0
	25	0,3	260	47,0	38,2	7,8	4,9	0
	10	0,1	180	37,5	41,7	18,6	1,5	0
	10	0,1	220	43,5	47,4	5,9	3,4	0
	10	0,1	260	48,5	37,2	1,6	8,7	0

Vergleichsbeispiel 1:

## 5 Herstellung des Vergleichskatalysators

400 g der Aktivmasse aus Beispiel 1 werden auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert, mit 3 Gew.-% Graphitpulver versetzt, intensiv durchmischt und zu Tabletten von 3mm Durchmesser und 3mm Höhe verpresst. Dieser Katalysator hat ein Volumen von 21,2 mm<sup>3</sup>.

Vergleichsbeispiel 2:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit dem Unterschied, das 150 ml des Vollkatalysators aus Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt wurden. Die Ergebnisse des katalytischen Tests ist in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Ver- gleichs- beispiel 2	Druck [bar]	Belastung [kgMSA/LKath]	Temp. [°C]	THF [mol-%]	GBL [mol%]	Butanol [mol%]	BSA [mol.-%]
	5	0,2	253	36,6	38,8	3,0	16,0

Verfahren zur Herstellung von definierten Gemischen aus THF, BDO und GBL durch Gasphasenhydrierung

### Zusammenfassung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur variablen Herstellung von Gemischen von gegebenenfalls alkylsubstituiertem BDO, GBL und THF durch zweistufige Hydrierung in der Gasphase von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

a) in einem ersten Schritt in der Gasphase einen Gasstrom von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten an einem Katalysator bei einem Druck von 2 bis 100 bar und einer Temperatur von 200°C bis 300°C in einem ersten Reaktor in Gegenwart eines Katalysators in Form von Katalysatorformkörpern mit einem Volumen kleiner als 20 mm<sup>3</sup>, die 5 bis 95 Gew.-% Cu-Oxid und 5 bis 95 Gew.-% eines Oxids mit sauren Zentren zu einem hauptsächlich aus gegebenenfalls alkylsubstituiertem GBL und THF haltigen Strom hydriert,

5

20

b) eventuell entstandenes Bernsteinsäureanhydrid durch Partialkondensation abtrennt,

25

c) die bei der Partialkondensation überwiegend in der Gasphase verbliebenen Produkte THF, Wasser und GBL unter gleichem oder um die Strömungsverluste im Hydrierkreislauf verringerten Druck und einer Temperatur von 150 bis 240°C in einem zweiten Reaktor an einem Katalysator der ≤ 95 Gew.-% CuO und 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide ausgewählt aus der Gruppe ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SrO, BaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einem Gemisch aus BDO, GBL und THF enthaltenden Strom umsetzt.

30

d) den Wasserstoff von den Produkten abtrennt und in die Hydrierung zurückführt,

35

e) die Produkte THF, BDO, GBL und Wasser destillativ trennt, einen GBL-reichen Strom in den zweiten Reaktor gegebenenfalls zurückführt oder gegebenenfalls ausschleust und BDO, THF und GBL destillativ aufarbeitet.,

40

und das Verhältnis der Produkte THF, GBL und BDO zueinander im Bereich von 10 bis 100 Gew.-% THF, 0 bis 90 Gew.-% GBL und 0 bis 90 Gew.-% BDO nur durch Variation der Temperaturen in beiden Hydrierzonen sowie gegebenenfalls des GBL-Rückführstroms eingestellt wird.